

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176374

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/26

C08K 5/00

C09D123/26

(21)Application number : 06-325620

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEMASA
KUNIMURA MASARU

(54) AMORPHOUS POLYOLEFIN EMULSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an amorphous polyolefin emulsion consisting essentially of an acid-modified amorphous polyolefin and a surfactant, having small dispersed particles and good storage stability and having tacky film-forming ability after coating and drying.

CONSTITUTION: This emulsion consists essentially of (A) an acid-modified amorphous polyolefin and (B) a surfactant. The component A is obtained by subjecting an amorphous polyolefin comprising polypropylene, propylene-ethylene copolymer, etc. and having ≤ 10 wt.% content insoluble in boiled n-heptane and 1500-100000 number-average molecular weight to graft polymerization with (anhydrous) maleic acid or (anhydrous) itaconic acid and has preferably 10-100 mgKOH/g acid value. The amount of the component B added is preferably 1-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A. Furthermore, water content in the emulsion is generally 3-90wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176374

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 7 月 9 日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D B			
C 0 8 K 5/00	K E G			
C 0 9 D 123/26	P F A			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-325620	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 12 月 27 日	(72) 発明者	岡本 秀正 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
		(72) 発明者	国村 勝 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(54) 【発明の名称】 非晶質ポリオレフィン乳化物

(57) 【要約】

【構成】 酸変性非晶質ポリオレフィンと界面活性剤とを必須成分とする塗布乾燥後に粘接着性皮膜形成能を有する乳化物。

【効果】 本発明の乳化物は、分散粒子が小さく保存安定性が良好であり、塗布乾燥後に粘接着性皮膜形成能を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸変性非晶質ポリオレフィンと界面活性剤とを必須成分とする塗布乾燥後に粘接着性皮膜形成能を有する乳化物。

【請求項 2】 非晶質ポリオレフィンが、エチレン、プロピレン、炭素数 $C_4 \sim C_8$ の α -オレフィンから選ばれる単独重合体、二元共重合体、または多元共重合体である請求項 1 に記載の乳化物。

【請求項 3】 酸変性非晶質ポリオレフィンが、請求項 2 の非晶質ポリオレフィンに不飽和カルボン酸がグラフト重合したものであって、その酸価が $5 \sim 200 \text{ mg K OH/g}$ である請求項 1、2 に記載の乳化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非晶質ポリオレフィン乳化物に関する。さらに詳しくは、紙、繊維、皮革、プラスチック成形品、木材、金属などに好ましく用いることができる酸変性非晶質ポリオレフィンを主成分とした塗布乾燥後に高い粘接着性皮膜形成能を有する乳化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、結晶性のポリエチレン、ポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィンの乳化物として、高分子量の結晶性ポリオレフィンの乳化物は紙、樹脂フィルム、アルミニウム箔などのヒートシール剤などに、また低分子量の結晶性ポリオレフィンすなわちワックスの乳化物は離型剤、インキ耐摩耗剤、フロアーポリッシュなどに用いられている。これら乳化物を構成しているポリオレフィンは結晶性であるため、塗布乾燥して得られる皮膜は、常温では前者は強靱で硬く、後者は脆く硬く、いずれも常温では粘接着性を有しない。低分子量の結晶性ポリプロピレンワックスの乳化物として特開平 5-59236 号に、特定の極限粘度でかつ特定量のマレイン酸基を有するマレイン酸変性結晶性ポリプロピレンワックスの乳化物が開示されているが、得られる皮膜は硬いが脆く常温では粘接着性を有しない。一方、非晶質ポリオレフィンの乳化物としては、特公昭 53-2652 号にアタクチックポリプロピレンの乳化物が開示されており、接着剤、防水剤、撥水剤などの用途が提案されている。しかしながら、この乳化物から得られる皮膜は柔軟ではあるが常温での粘接着性は充分ではなく、用途が限定されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 非晶質ポリオレフィンは軟質樹脂であり、元来ホットメルト接着剤、シーリング剤、タイルカーベットの裏打ち剤などに用いられている。結晶性ポリオレフィンに比べれば常温である程度の粘着性を有するが、粘接着剤として広く使用できるレベルではない。紙、繊維、皮革、プラスチック成形品、木材、金属などに非晶質ポリオレフィンを適用する場合、

非晶質ポリオレフィンは乳化物の形態で適用するのが好ましいが、塗布乾燥後に高い粘接着性皮膜形成能を有する乳化物が望まれている。本発明の目的はかかる性質を有する乳化物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的のため鋭意検討を重ねた結果、酸変性非晶質ポリオレフィンと界面活性剤とからなることを特徴とする水中乳化物が保存安定性もよく上記目的を達することを見出した。本発明における非晶質ポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、炭素数 $C_4 \sim C_8$ の α -オレフィンから選ばれる単独重合体、二元共重合体、または多元共重合体である。特に好ましくは、プロピレンの単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1 共重合体、ブテン-1・エチレン共重合体、プロピレン・ヘキセン-1 共重合体、プロピレン・4-メチルペンテン-1 共重合体、ブテン-1・ヘキセン-1 共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1 三元共重合体、プロピレン・エチレン・ヘキセン-1 三元共重合体、プロピレン・エチレン・4-メチルペンテン-1 三元共重合体、プロピレン・ブテン-1・ヘキセン-1 三元共重合体、プロピレン・ヘキセン-1・オクテン-1 三元共重合体、プロピレン・ヘキセン-1・4-メチルペンテン-1 三元共重合体などのプロピレン成分あるいはブテン-1 成分を主成分とした非晶質ポリオレフィンが挙げられる。

【0005】 ポリプロピレンの非晶質のものとしては、結晶性ポリプロピレン製造時に副生するアタクチックポリプロピレンを用いてもよいし、直接プロピレン原料から生産してもよい。また、プロピレンあるいはブテン-1 と他の α -オレフィンとの共重合体は所定のプロピレンあるいはブテン-1 成分を含有するように原料から目的生産して用いることができる。このような生産をする場合、例えば塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアルミニウムを用いて水素の存在下または不存在下で原料モノマーを重合して得ることができる。供給の安定性および品質の安定性の観点から目的生産された非晶質ポリオレフィンを使用することが望ましい。また該当する好適な市販品も適宜選択して用いることもできる。また、本発明の非晶質ポリオレフィンは、結晶融解熱量が 20 J/g 以下であることが好ましい。結晶融解熱量が上記範囲外では、粘接着性が劣り好ましくない。

【0006】 なお、結晶融解熱量は下記のように測定した。すなわち、この結晶融解熱量は、示差走査型熱量計による重合体の完全熔融状態の比熱曲線を低温側に直接外挿して得られる直線をベースラインとして計算される値である。その測定は、示差走査型熱量計として、島津製作所製：DSC-50 を用い、サンプル量を約 10 mg 、測定雰囲気窒素を素雰囲気とし、熱量標準としてイン

3

ジウムを使用して行った。また、加熱プログラムは次の通りであった。すなわち、サンプルを50℃/分の昇温速度で210℃まで昇温し210℃で5分間放置後、10℃/分の降温速度で-42℃まで冷却し、-42℃で5分間放置する。その後20℃/分の昇温速度で-40℃から200℃まで測定を行った。

【0007】本発明の非晶質ポリオレフィンは、さらに、沸騰n-ヘプタン不溶分、すなわち、沸騰n-ヘプタンによるソックスレー抽出不溶分が70重量%以下、好ましくは60重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが望ましい。沸騰n-ヘプタン不溶分が70重量%より大きいと、非晶質部分の比率が少なくなり得られる樹脂組成物に目的とする十分な粘着性を付与することができない。また、上記した非晶質ポリオレフィンは、好ましくは数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは1,500~100,000である。ここで、沸騰n-ヘプタン不溶分の測定は、ソックスレー抽出方式を採用し、3~5mm角のサイコロ状のサンプルを約2g用いて行った。本発明において、上記非晶質ポリオレフィン、1種または2種以上を組合

せて用いることができる。【0008】本発明の酸変性非晶質ポリオレフィン、前記非晶質ポリオレフィンに不飽和カルボン酸がグラフト重合したものであって、その酸価が5~200mg KOH/gである。グラフト重合に用いられる不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(商品名、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。これらの中でもマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸が好ましい。グラフト重合は公知の方法で実施される。例えば、非晶質ポリオレフィンと不飽和カルボン酸との熔融混合物にあるいはトルエン、キシレン等の溶媒を用いた溶液に有機過酸化物を添加して行う。また、有機過酸化物を添加しないでγ線などの電離放射線を照射してもよい。いずれの場合もこのグラフト重合は空気、酸素の混入は避けるのが好ましく、窒素ガス、炭酸ガスなど不活性ガス雰囲気で行うのが望ましい。

【0009】有機過酸化物としては、その半減期が1分となる分解温度が70~270℃の範囲のものが好ましく、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペ

4

ルオキシアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシラウレート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシビバレート、クミルペルオキシオクトエート、tert-ブチルペルオキシ(2-エチルヘキサノエート)、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、クメンヒドロペルオキシドなどが挙げられる。

【0010】有機過酸化物を用いる場合のグラフト重合温度は、非晶質ポリオレフィンの軟化点、有機過酸化物の分解温度により決まるが、一般に80~220℃である。不飽和カルボン酸と有機過酸化物の配合量、グラフト重合の温度・時間は、得られた酸変性非晶質ポリオレフィンの酸価が5~200mg KOH/g、好ましくは10~100mg KOH/gとなるよう適宜選択される。ここで、酸価とは、ポリマー1g当りの中和に要するKOHのmg数であり、この場合には酸変性非晶質ポリオレフィン中のカルボン酸基および/またはカルボン酸無水物基の濃度の目安に相当する。酸変性非晶質ポリオレフィンの酸価が5未満では親水性が低過ぎ、また200を越えると親水性が高過ぎ、いずれも得られる乳化物の安定性が悪い。

【0011】本発明における界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれでもよく、その添加量は酸変性非晶質ポリオレフィン100重量部に対し0.1~40重量部、好ましくは1~30重量部である。0.1重量部未満では酸変性非晶質ポリオレフィンが乳化せず、また40重量部を越えると塗布乾燥後の皮膜の粘着性が損われる。

【0012】アニオン系界面活性剤としては、例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、第1級高級アルキルスルホン酸塩、第2級高級アルキルスルホン酸塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩などが挙げられる。

【0013】カチオン系界面活性剤としては、例えばアミン塩型、第4級アンモニウム塩型のものが挙げられる。

【0014】ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエ

50

ーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類やポリオキシエチレンアルキリアルエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールモノステアレートなどのポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類などが挙げられる。

【0015】また、多鎖型高分子量ノニオン系界面活性剤も使用できる。多鎖型高分子量ノニオン系界面活性剤は、その分子中に1個以上、好ましくは3個以上の活性水素を有し、該活性水素に酸化アルキレンを付加させたものであり、その活性水素はアミノ化合物（基）や多価アルコールによるものである。具体例としては、酸化エチレン/酸化プロピレンの付加重合体であり、ブロック重合体、ランダム重合体のいずれでもよく重合体中酸化エチレンの付加重量%は20～80重量%の重合体である。また、酸化アルキレンの付加すべき化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミンなどの1分子中に1個以上、好ましくは3個以上の活性水素を有するアミン類またはその化合物である。あるいは、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールあるいはこれらの誘導体などの1分子中に1個以上、好ましくは3個以上の活性水素を有する多価アルコール類である。

【0016】本発明の乳化物は、加熱加圧型のニーダー、ホモキサー、コロイドミルなどの乳化機を用いて、酸変性非晶質ポリオレフィン、界面活性剤、および水を同時に混練したり、また、酸変性非晶質ポリオレフィンと界面活性剤を混練しこれに水を加えてさらに混練したりした後、室温付近まで冷却して取出す。この加熱混練の温度は、酸変性非晶質ポリオレフィンの軟化点から220℃であり、一般的に100～200℃である。得られた乳化物は、乳化物中の水分量が少ない時は見かけ上固体状であり、水分量が多い時はクリーム状～牛乳状を呈す。前者の見かけ上固体状のものは、水中に投入すると簡単にその水中に希釈されてクリーム状～牛乳状

になる。したがって、目的に合わせて乳化物中の水分量は設定される。一般的に水分量は3～90wt%（固形分量10～97wt%）である。得られる乳化物の平均粒子径は10μm以下である。本発明の乳化物にあっては、通常乳化物に使用することのできる各種副資材例えば分散剤、安定化剤、湿潤剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付香剤などを併用してよいことは勿論のことである。

10 【0017】本発明の乳化物は、セメントやモルタル、石こうなどの粉粒体に直接混入してそれらの改質剤として使用される。また、紙、繊維、皮革、プラスチック成形品、木材、金属などの表面に塗布乾燥させて高い粘接着性皮膜を形成させ、基材に高い粘接着性、耐水性、耐油性、耐薬品性を付与したりするのに使用される。またヒートシール剤としても使用される。かかる乳化物は、分散媒体として水を使用しているため、引火性の問題や作業環境上の問題、取扱い性などの面から溶剤剤のものに比べて非常に有利であって幅広い分野で利用される。

20 【0018】

【実施例および比較例】

実施例1

1リットルの加圧型ニーダーに、非晶質ポリオレフィン（宇部レキセン（株）製、ウベタックUT-2115（軟化点152℃））の無水マレイン酸変性物（酸価：35mg KOH/g）100gとノニオン系界面活性剤20%水溶液（第一工業製薬（株）製、ディスコールN-518、HLB=18）50gを仕込み、170℃で10分間混練した。次いで、熱水70gを背圧をかけながら加えさらに30分間混練を続けた後、室温まで冷却して乳化物を取り出した。乳化物の固形分は50%、pHは6.8、粒子の平均粒径は2μmであり、1ヶ月後でも乳化物は分離せず安定であった。乳化物をアルミ箔（厚さ20μm）に乾燥後の皮膜厚さが約10μmとなる量塗布し、100℃で3分間乾燥した。乾燥後の皮膜に手の指で触れたところ、タック性が認められた。また、乳化物を塗布・乾燥させた上記のアルミ箔どおしをいずれも塗布面側が接するようにし、150℃、加圧力3kg/cm²、加圧時間5秒熱プレスした。得られた接着アルミ箔のT剥離強さを引張速度200mm/minで測定した。T剥離強さは600g/25mmであり、凝集破壊であった。組成、加圧ニーダー温度および乳化物物性を表1に示す。

【0019】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
無水マレイン酸変性 非晶質ポリオレフィン 原料非晶質ポリオレフィン グレード	UT-2115	UT-2115	UT-2115	UT-2535	UT-2780
組成 (重量比)	70/30	70/30	70/30	70/30/5/15 =85/15	70/30/5/15 =65/35
分子量 M_n	3400	3400	3400	4700	6500
軟化点 (°C)	152	152	152	129	110
酸価 (mgKOH/g)	35	5	200	40	50
仕込み量 (g)	100	100	100	100	100
界面活性剤水溶液 ディスコールN-518 (20%水溶液) 仕込み量 (g)	50	100	25	50	50
加圧ニーダー温度 (°C)	170	170	170	150	130
追加水仕込み量 (g)	70	40	85	70	70
乳 化 物 物 性	固形分 (%)	50	50	50	50
	pH	6.8	7.0	6.5	6.7
	粒子の平均粒径 (μm)	2	4	1	2
	1ヶ月後安定性	○	○	○	○
	乾燥皮膜のタック性 (触感)	大	中	大	大
	接着アルミ箔のT剝 離強さ (g/25mm)	600	500	700	650

【0020】実施例2、3

実施例1において、無水マレイン酸変性非晶質ポリオレフィンの酸価を変え、界面活性剤水溶液仕込み量および追加水仕込み量を変えた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0021】実施例4、5

実施例1において、無水マレイン酸変性非晶質ポリオレフィンを代え、加圧ニーダー温度を変えた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0022】比較例1、2

実施例1、5において、無水マレイン酸変性非晶質ポリオレフィンの代りに未変性非晶質ポリオレフィンを用い、界面活性剤水溶液仕込み量および追加水仕込み量を変えた以外はそれぞれ実施例1、5と同様に行った。乳化物の粒子の平均粒径は大きくまた1ヶ月後安定性も不良であり、アルミ箔への適用を検討するに値しないものであった。組成、加圧ニーダー温度および乳化物物性を表2に示す。

【0023】

【表2】

	比較例 1	比較例 2
未変性非晶質ポリオレフィン グレード	UT-2115	UT-2780
軟化点 (°C)	152	110
仕込み量 (g)	100	100
界面活性剤水溶液 ディスコールN-518 (20%水溶液)		
仕込み量 (g)	150	150
加圧ニーダー温度 (°C)	170	130
追加水仕込み量 (g)	10	10
乳 固形分 (%)	50	50
化 pH	7.0	7.0
物 粒子の平均粒径	10	8
物 (μm)		
性 1ヶ月後安定性	×	×

【0024】比較例3

実施例3において、無水マレイン酸変性非晶質ポリオレフィンの酸価が250mg KOH/gのものを用いた以外は、実施例3と同様に行った。乳化物のpHは6.

4、粒子の平均粒径は1μmであったが、1ヶ月後安定性は不良であり、アルミ箔への適用を検討するに値しな

いものであった。

【0025】

【発明の効果】本発明の乳化物は、分散粒子が小さく保存安定性が良好であり、塗布乾燥後に粘接着性皮膜形成能を有する。